

УДК 614.833:544.169:539.199

Д. Г. Трегубов, к.т.н., доцент, докторант (ORCID 0000-0003-1821-822X)
Л. М. Трефілова, д.т.н., с.н.с., проф. каф. (ORCID 0000-0001-9061-4206)
Є. Д. Слепужніков, к.т.н., доцент, нач. каф. (ORCID 0000-0002-5449-3512)
Д. Л. Соколов, к.т.н., доцент, викл. каф. (ORCID 0000-0002-7772-6577)
Ф. Д. Трегубова, студентка (ORCID 0000-0003-2497-7396)
 Національний університет цивільного захисту України, Харків, Україна

СПІВВІДНОШЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ У ГОМОЛОГІЧНИХ РЯДАХ ВУГЛЕВОДНІВ

Досліджено кореляції між властивостями горючих речовин у гомологічних рядах n -алканів та n -спиртів довжиною $n_C=1-20$ для визначення способів підвищення збіжності методик оцінки параметрів пожежної небезпеки. Проведено добір параметрів речовини, які можуть бути моделюючими; до них віднесено довжину кластеру. Звернуто увагу, що наразі властивості речовин прогнозують за грубозернистою моделлю молекул, яка має дискретність, не описує короткі молекули, потребує індивідуального підходу. Виділено 6 послідовних рівнів властивостей речовини, які створюють ланцюг формування певних параметрів пожежної небезпеки. Показано, що є «арифметичні» параметри речовини, які напряму залежать від кількості певних атомів. Серед них «довжина» краще відбиває ізомерні, конформні, кластерні відмінності, з якими пов'язані аномалії параметрів вуглеводнів. Залежності класифіковано на «лінійного» та «експоненційного» типу. Лінійний опис теплоти випаровування від n_C окремо n -алканів та n -спиртів дає $R=0,999$. Експоненційна апроксимація температур кипіння $t_{\text{кип}}$ та спалаху $t_{\text{сп}}$ n -алканів за частками зміни n_C має $R=0,999$. Показано наявність кореляції між $t_{\text{сп}}$ та $t_{\text{кип}}$, але з системною відмінністю, що свідчить про не повну подібність кластерного складу за цих температур; між $t_{\text{сп}}$ та $t_{\text{пл}}$ – менша кореляція, але її наявність свідчить про часткову подібність кластерного складу. Створено універсальну формулу для прогнозування теплоти випаровування вуглеводнів 10 гомологічних класів, яка має $R=0,996$. Опис пульсацій зміни $t_{\text{пл}}$ вуглеводнів здійснено на підставі зміни принципів організації кластерів у гомологічному ряду з врахуванням їх довжини та молярної маси, що дає $R=0,9997$. За аналогічними принципами розроблено формулу для опису розчинності у воді вуглеводнів, яка працює з задовільною точністю. Дослідження показало, що довжина кластеру є визначальним показником, за яким модулюються властивості речовини.

Ключові слова: вуглеводні, густина, в'язкість, поверхневий натяг, водорозчинність, характерні температури, кластер, пожежна небезпека

1. Вступ

Фізико-хімічні властивості речовин обумовлюють усі напрямки їх використання та зберігання. Не є винятком й така сфера діяльності, як «Пожежна безпека». Відповідний науковий напрямок можна сформулювати як «матеріалознавство надзвичайних станів». При цьому вирішуються питання поведінки речовин та матеріалів за підвищених температур, тисків та інших агресивних факторів пожежі, що буде визначати стійкість будівельних конструкцій та пожежної навантаги. У межах відповідних досліджень окремим та більш складним завданням є визначення горючості, режимів виникнення, поширення та завершення горіння матеріалів, зокрема вуглеводнів; так, жодна існуюча розрахункова методика не є достатньо універсальною для проведення відповідного прогнозування [1]. Тому, особливо для твердих речовин, поширені експериментальні методи визначення властивостей [2]. Розв'язання означених питань потребує розуміння комплексу впливів усіх фізико-хімічних властивостей речовини у їх взаємозв'язку на певний параметр, який визначає конкретний аспект поведінки та небезпечності матеріалів під час пожежі. Це, у свою чергу, потребує визначення рівнів та послідовності такого взаємозв'язку певних параметрів речовини. На даний час такі завдання остаточно не вирішені та потребують проведення подальших досліджень.

Систематизовані дослідження в області означеної проблеми допоможуть уточнити існуючі методики та розробити нові для прогнозування параметрів фізико-хімічних властивостей речовин за умов розвитку пожеж, у тому числі й параметри пожежної небезпеки. У цьому напрямку майже не розглянутим питанням є врахування у відповідних методиках та моделях особливостей надмолекулярної будови речовини, не існує чітких параметрів які відбивають у розрахунках наявність та відмінність таких структур. Але саме надмолекулярну будову наразі вважають мінімальною структурною одиницею речовини. Передбачається, що проведення відповідних досліджень дозволить підвищити адекватність прогнозування багатьох параметрів речовини та підвищити рівень забезпечення пожежної безпеки взагалі.

Означений стан питання прогнозування фізико-хімічних властивостей речовини свідчить про актуальність та перспективність проведення додаткових досліджень щодо створення нового розрахункового базису для різних областей матеріалознавства.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Вирішення означеної проблеми передбачає проведення досліджень у двох площинах: виявлення фундаментального показника речовини, за яким можна прогнозувати її певні фізичні властивості, та вплив цього показника на параметри пожежної небезпеки. Найпростіший спосіб виявлення означених кореляцій полягає у візуальному співставленні масштабованих графічних залежностей та аналізу їх нелінійностей.

Порівнювати показники властивостей речовини (у межах однієї залежності або між їх різними типами) необхідно за стандартизованих умов: 1) за однакової температури – але діапазони існування речовин даного гомологічного ряду в одному агрегатному стані можуть не перекриватися; 2) під час однакових процесів, наприклад, за температури плавлення або кипіння – але при цьому у речовині міститься різна кількість енергії. Також зауважимо, що за довідковими даними [3, 4] часто виявляється неможливим дотриматись першої або другої методики. Проблемою при розрахунковому прогнозуванні є осциляційність або ступінчастість зміни певних параметрів речовини у гомологічному ряду, що сучасними практичними методиками розрахунків не враховується. Причиною цих аномалій можуть бути особливості організації найменшої надмолекулярної будови речовин як в межах одного гомологічного ряду, так і для різних класів.

Надмолекулярна будова має різні характеристики для різних агрегатних станів. Для твердого – вона переважно регулярна; перехід у рідкий стан відбувається за температур плавлення $t_{пл}$, але це не завжди супроводжується зміною кристалічної будови. Цей процес проходить за температури «переходу» $t_{т}$, яка іноді збігається з $t_{пл}$, а іноді – ні [5]. У рідкому стані можуть залишатися фрагменти кристалічної будови у вигляді кластерів з різним координаційним числом, а також окремі молекули [6]. Тоді виникає нерегулярна будова з певною пропорцією вмісту вказаних складових, причому за збільшення температури рідини зменшується частка крупних кластерів та збільшується частка окремих молекул. Тим не менш, для окремих речовин, наприклад, для мурашиної кислоти, відмічається стабільне випаровування у вигляді димерів [7].

Для більшості речовин у газоподібному стані можна очікувати наявність

лише мономолекулярного складу. Це передбачає достатність для прогнозування процесів горіння речовин у газоподібному стані користування параметрами та властивостями окремих молекул без додаткових припущень. Але відомо, що під час горіння на його проміжних стадіях утворюються пероксидні сполуки [8], а під час розвитку фізичного самозаймання вугілля – пероксидні комплекси [9]. Ці проміжні сполуки нестійкі та розкладаються, що призводить до подальшого розвитку процесів виникнення горіння. Тоді й для газоподібного стану перед утворенням пероксидних сполук можна передбачити першу стадію ініціації горіння з утворенням надмолекулярної будови у вигляді пероксидних кластерів. Тому врахування кластерної будови речовини дозволяє прогнозувати не лише температури плавлення [10], а також й процеси горіння [11], причому структура пероксидних кластерів (комплексів) може відрізнитися за різних концентрацій горючої речовини та окисника у суміші.

Так, помічено взаємозв'язок між властивостями речовини у твердому стані та деякими параметрами пожежної небезпеки у газоподібному стані [12]. Таке явище можливо, наприклад, за умов у хвилі стиснення фронту полум'я, де можуть утворитися проміжні надмолекулярні продукти та як більш важкі – конденсуватися. Таке припущення потребує перевірки, на першому етапі – опосередкованої. Одним з можливих тестів такого взаємозв'язку є виявлення осциляційності певних параметрів у гомологічному ряду органічних сполук. А поясненням такої осциляційності може бути різний принцип кластеризації «парних» та «непарних» молекул за кількістю атомів карбону [10], бо мономолекулярний стан не надає підстав для пояснення такого ефекту.

Про зміни у надмолекулярній будові під час фазових переходів свідчить наявність таких параметрів речовини як теплота плавлення та теплота випаровування. Оскільки відповідні процеси потребують поглинання певної кількості теплоти, то цей процес можна порівняти з протіканням хімічної реакції, внаслідок якої утворюються інші хімічні сполуки. Так само як за хімічних реакцій утворюються нові продукти, так й за фазового переходу утворюється нова надмолекулярна будова з іншим ступенем кластеризації (при плавленні та випаровуванні цей ступінь зменшується аж до мономолекулярного стану). Найбільш близьким аналогом є процес розкладання полімероподібних сполук під впливом температури.

Так, азеотропні суміші рідин можна вважати такими, за яких їх склад містить лише однотипні кластери, тому такі суміші можна вважати новою хімічною речовиною з новими фізичними властивостями. За інших складів сумішей даних речовин існує деяка частка цього азеотропного кластеру у загальній суміші кластерів. Азеотропні суміші не підкоряються законам адитивності внесків складових, тому характерні температури можуть бути як меншими, так і більшими за відповідні значення для окремих компонентів [13]. Це означає, що у суміші утворюється більший або менший кластер порівняно з індивідуальними рідинами.

Прогнозування широкої номенклатури параметрів речовини здійснено у роботі [14] на прикладі розгляду молекули *n*-спирту ($n_C=2-12$), як сукупності твердих кульок обмеженої кількості, які заповнюють певну матрицю відповідно до грубозернистої моделі молекули. Одна кулька представляє ОН-групу, а інші – групи атомів карбону по 2–4 штуки. Тобто для моделювання групування атомів карбону відбувається за «ручним» механізмом, а отримані за результатами такого прогнозування значення густини, теплоти пароутворення, поверхневого натягу та вільної енергії сольватації для спиртів не відбивають осциляційності цих парамет-

рів, а мають лінійний характер. Крім того, дана методика не працює для метанолу. За рахунок групування довжин спиртів автори враховують певні внутрішньо молекулярні електронні ефекти, міжмолекулярну взаємодію, але напряду не враховують надмолекулярну будову. Тому, за наступним аналізом, означена модель без додаткових припущень не буде працювати для більш довгих *n*-спиртів, наприклад, для прогнозування густини.

Аналогічну грубозернисту модель молекул використовують й для прогнозування властивостей *n*-алканів [15]. При цьому, оперуючи групуванням атомів карбону по 2–4 штуки розраховують умовні міжмолекулярні силові поля, що дозволяє визначати такі властивості як густина, теплота пароутворення, поверхневий натяг та коефіцієнт внутрішньої дифузії для *n*-алканів з $n_C=5-17$. Нижнє обмеження працездатності даної методики визначається більшою коливальністю зміни властивостей у гомологічних рядах для малих довжин молекул та неможливістю її застосування для перших членів гомологічних рядів. Дискретність добору схеми згрупованих кульок викликає також дискретні помилки розрахунку. Існують аналогічні розрахунки й для більш довгих молекул, але добір набору «кульок» здійснюється окремо для кожної молекули, наприклад, для октакозану $n_C=28$ [16]. Розроблюють аналогічні методики для наявності у молекулах слабких полярних та інших груп [17, 18] і навіть ця статистична асоційована теорія рідин застосовується для молекулярного моделювання полімерних систем [19]. Але відповідні схеми моделювання мають вже означені вище проблеми, головною з яких є відсутність врахування будови тимчасових надмолекулярних структур.

Проведений аналіз досліджень, присвячених аналізу та прогнозуванню властивостей речовини у гомологічних рядах вуглеводнів, показав, що у них переважає однобічний підхід до вирішення цього питання. Для моделювання силових полів, які утримують молекули разом у вигляді рідини, що й формує її властивості, застосовують дискретне відображення молекул у вигляді певним чином обмеженої кількості кульок. Але при цьому не розглядають наявність надмолекулярних структур кластерного типу та способів групування молекул за принципом «парності-непарності». Тому такі моделі дають похибку близько 7 % [14] і не відображають коливальностей зміни параметрів у гомологічних рядах.

Таким чином, на даний момент не існує методик прямого врахування надмолекулярної будови речовини для прогнозування параметрів її фізико-хімічних властивостей. Опосередкованим шляхом виходу на будову цих структур є виявлення аномалій у зміні певних параметрів властивостей речовини, які можна пояснити та описати з врахуванням наявності певних кластерів у твердому та рідкому стані речовини.

Виходячи з проведеного аналізу, невирішеною частиною проблеми адекватного прогнозування параметрів фізико-хімічних властивостей речовин, зокрема вуглеводнів, є відсутність ґрунтового та чіткого параметру для врахування їх надмолекулярної будови.

3. Мета та завдання дослідження

Метою даної роботи є встановлення визначального параметру речовини для різних агрегатних станів та процесів, який дозволяє прогнозувати певні параметри речовини з найменшою похибкою.

Для досягнення поставленої мети передбачено вирішення таких завдань:

– проаналізувати рівні взаємозв'язку фізико-хімічних величин у полі власти-

востей речовини;

– виявити особливості зміни параметрів речовини у гомологічних рядах вуглеводнів та запропонувати розрахункові моделі.

4. Матеріали та методи дослідження

Об'єктом дослідження є фізико-хімічні властивості вуглеводнів.

Предметом дослідження є кореляційні залежності між параметрами фізико-хімічних властивостей вуглеводнів.

Гіпотезою дослідження є можливість виявлення синхронних аномалій у зміні деяких параметрів фізико-хімічних властивостей речовини як наслідок особливостей надмолекулярної будови, що дозволить встановити покращені кореляційні залежності.

Методом дослідження є проведення порівняльного аналізу відносно моделюючого параметру – кількості атомів карбону у вуглеводні для сполук даного гомологічного ряду або за часткою зростання даного показника зі встановленням парних або багатофакторних кореляційних залежностей з пошуком виходу на використання параметрів надмолекулярної будови.

У роботі проведено аналіз даних щодо зміни фізичних властивостей у гомологічних рядах вуглеводнів на прикладі *n*-алканів та *n*-спиртів із довжиною карбонового ланцюга $n_C=1-20$. Для порівняльного аналізу обрано наступні фізичні та фізико-хімічні властивості: температура плавлення $t_{пл}$, кипіння $t_{кип}$, спалаху $t_{сп}$, самоспалахування $t_{сс}$, густина ρ , розчинність у воді γ , в'язкість ν , поверхневий натяг σ , теплота випаровування $H_{вип}$. Ці властивості або є безпосередньо параметрами пожежної небезпеки, або враховуються для прогнозування поведінки горючих матеріалів під час пожежі або поведінки вогнегасних речовин під час її гасіння.

Значення параметрів для візуального співставлення масштабовано у межах від 0 до 10. Для параметрів, які змінюються на багато порядків (в'язкість, розчинність), вживано не просту пропорційність, а більш складні функції перерахунку. Для масштабування прийнято певні функції $f(x)$; для *n*-алканів: $f(\rho)=(20(\rho-0,4)+2)$, $f(\sigma)=500(\sigma-0,01)$, $f(\gamma)=6\gamma^{0,1}$, $f(\nu)=3\nu^{0,5}$, $f(H_{вип})=(H_{вип}/15+3)$, $f(t_{пл})=(t_{пл}+200)/30$, $f(t_{кип})=(t_{кип}+170)/70$, $f(t_{сс})=(t_{сс}-200)/35$, $f(t_{сп})=(t_{сп}+190)/40$; для *n*-спиртів: $f(\gamma)=6\gamma^{0,1}$, $f(\nu)=(\nu-0,5)/2$, $f(\rho)=200(\rho-0,79)$, $f(\sigma)=1000(\sigma-0,02)$, $f(H_{вип})=H_{вип}/10$, $f(t_{пл})=(t_{пл}+130)/20$, $f(t_{кип})=t_{кип}/40$, $f(t_{сп})=t_{сп}/20$, $f(t_{сс})=(t_{сс}-200)/30$. Для з'ясування відхилень залежності між двома параметрами, які виявили близький характер зміни у гомологічному ряду, масштабування здійснювалося у межах від 0 до 1 (від найменшого до найбільшого значення). Дані щодо значень обраних параметрів для досліджуваних речовин головним чином добирались на інтернет-ресурсах PubChem та NIST [3, 4].

Кореляційні залежності для параметрів речовини, що розглядаються, будувалися відносно моделюючого параметру – кількості атомів карбону у вуглеводні для сполук даного гомологічного ряду або за часткою зростання даного показника, також розглядалися взаємні кореляції між певними показниками властивостей речовини. Математичний опис певної залежності створювався на підставі побудови ліній «тренда» у програмному середовищі «Excel», причому опис поліномом розглядався в останню чергу. Надалі ця залежність за необхідності коригувалася введенням додаткових параметрів.

У ході аналізу, що проводиться, очікуваними профілями зміни залежностей є лінійний – оскільки наступний гомолог у ряду вуглеводнів нормальної будови дов-

ший та важчий за попередню сполуку на фіксоване значення, групу CH_2 , або наближений до експоненційної залежності – оскільки внесок довжини та ваги цієї групи у загальний параметр зменшується. Так, у ряду *n*-алканів зростання «арифметичних» параметрів речовини відбувається на сталі значення: довжини молекули – на $\Delta n_C=1$, стехіометричного коефіцієнту реакції горіння – на $\Delta\beta=1,5$, молярної маси – на $\Delta M=14$ г/моль, тобто зростання відбувається лінійно; але частка зростання цих параметрів на частині гомологічного ряду від етану до ейкозану змінюється за принципом $(A_{n+1}-A_n)/A_n$ у межах: $r_\beta=0,75-0,052$, $r_M=0,875-0,052$, $r_{nc}=1,0-0,0526$ (рис. 1). Вказані параметри поводять себе ідентично з $R=0,999$. У ряду *n*-спиртів зростання довжини молекули відбувається на $\Delta n_C=1$ (але починаючи з $n_{C+O}=2$), коефіцієнту β – на $\Delta\beta=1,5$ (але починаючи з $\beta=1,5$), молярної маси – на $\Delta M=14$ г/моль (але починаючи з $M=32$), тому діапазони зміни часток зростання цих параметрів від етанолу до ейкозанолу відносно *n*-алканів відрізняються: $r_\beta=1,0-0,053$, $r_M=0,4375-0,054$, $r_{nc}=0,5-0,05$ (рис. 1). Параметри зростання цих показників та часток їх зростання можна використовувати у залежностях прогнозування інших показників у якості калібруючих та моделюючих, але з них для врахування особливостей кластерної будови або ефекту глобулізації довгих молекул підходить лише n_C .

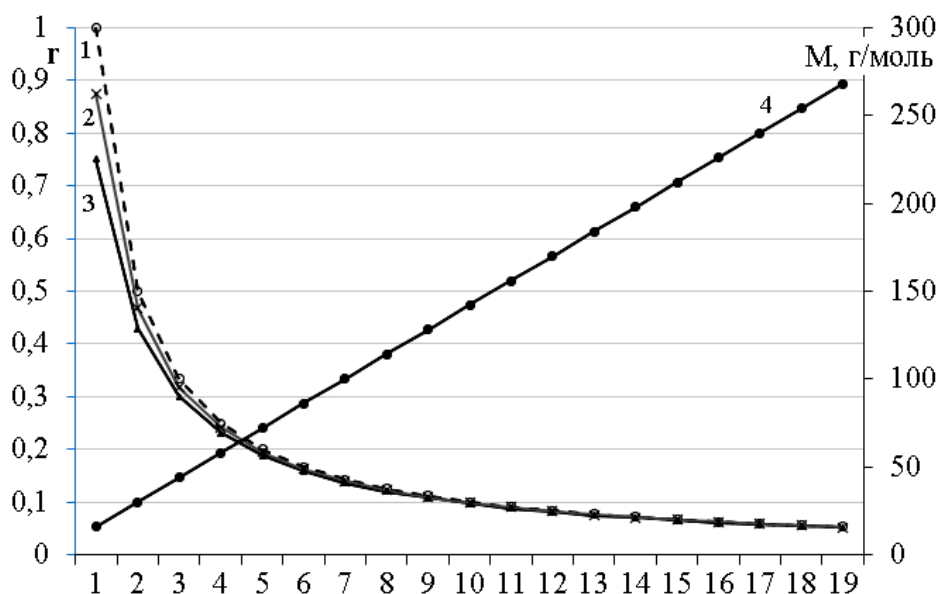


Рис. 1. Зміна абсолютного значення та частки «арифметичних» параметрів у ряду *n*-алканів: 1, 2, 3 – зміна часток зростання n_C , M , β ; 4 – зростання M

Аналіз властивостей вуглеводнів проводився виходячи з припущення існування кластерної будови з певним координаційним числом. Прийнято, що кластери вуглеводнів однакової довжини з однаковою молярною масою формують речовину з однаковою температурою плавлення [10]:

$$t_{пл}=101,85\ln(n_M)-452,37, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (1)$$

де n_M – показник легкості плавлення: $n_M=n_{\text{Секв}}M_{\text{Секв}}^{0,2}$; $n_{\text{Секв}}$ – еквівалентна довжина кластеру, яка розраховується з врахуванням особливостей гомологічних класів та ізомерної будови, для димеру лінійних молекул – це кількість атомів карбону у безперервному ланцюзі за умови сполучення кінцевими або не кінцевими атомами кар-

бону; $M_{\text{екв}}$ – молярна маса кластеру, пропорційна до його координаційного числа відносно молярної маси мономерного стану (координаційне число «1»), г/моль.

Показник «легкості плавлення» передбачає більший внесок у формування $t_{\text{пл}}$ довжини кластеру, ніж його молярної маси. Ця формула дозволяє оптимізувати для розрахунків очікуваний розмір кластеру. Для проведення такого аналізу за формулою (1) вирішується зворотна задача: за відомою температурою плавлення визначається показник «легкості плавлення». Далі – оптимізується співвідношення між молярною масою кластеру, його координаційним числом та довжиною, яка і є вихідним параметром оптимізації та використовується для пошуку кореляцій з іншими властивостями речовини.

Для розчиненого у воді стану вуглеводню проміжною ланкою у кластері прийнято молекулу води, що збільшує довжину кластеру на «1», але вихідний принцип будови найменшого такого кластеру визначали за методикою для твердої речовини за $t_{\text{пл}}$ [10], яка передбачає визначення коефіцієнту кластеризації $K_{\text{ТВ}}$ та місця кластеризації за довжиною карбонового ланцюга. З формули (1) за відомою $t_{\text{пл}}$ визначається показник легкості плавлення n_M , обирається кілька значень коефіцієнту кластеризації у розчині $K_{\text{розч}}$ з відповідними молярною масою кластеру M та довжиною кластеру $n_{\text{Смод}}$ (яка відповідає даній моделі). Але за формулою для показника n_M виникає ряд відповідних розрахункових значень довжини кластеру $n_{\text{Срозр}}$. Модель кластеру з еквівалентною довжиною $n_{\text{Смод}}$, яка дає найменшу похибку ітерації з $n_{\text{Срозр}}$ приймається за характерну для даних умов існування речовини.

5. Результати аналізу рівнів фізико-хімічних величин у полі властивостей речовини

Для розуміння механізмів формування певних параметрів пожежної небезпеки на рис. 2 наведено «генетичні» рівні взаємозв'язку параметрів властивостей речовини починаючи з атомарного рівня через формування первинних фізико-хімічних властивостей до формування пожежонебезпечних властивостей з відповідними параметрами.

Вихідні умови середовища необхідно віднести до первинного рівня факторів, які визначають зміни у властивостях речовини. Вихідним фактором також є атомарний склад речовини, що формує молярну масу M .

На другому рівні факторів працює спосіб організації атомів у молекулу: типи хімічних зв'язків, структурні особливості молекули, що буде проявлятися у різних середній довжині молекули $l_{\text{сер}}$ та кількості каркасних атомів n_C .

На даний час вважають, що ці два рівня й формують властивості речовини та як поправку враховують міжмолекулярні зв'язки. Але аналіз показав [10, 12], що на властивості речовини значний вплив надає надмолекулярна будова. Тоді керуючими параметрами стають еквівалентна довжина кластеру, його молярна маса та кількість каркасних атомів. Відповідно, всі наступні рівні властивостей речовини будуть визначатися саме властивостями кластерів. У той же час, для твердого, рідкого, газоподібного станів та для процесів горіння співвідношення вмісту цих кластерів, їх розмір та просторова будова будуть різними.

Четвертим рівнем прийнято властивості, пов'язані з фазовими переходами, енергетичним станом молекул, протіканням хімічних реакцій, а також параметри фізичного стану речовини.

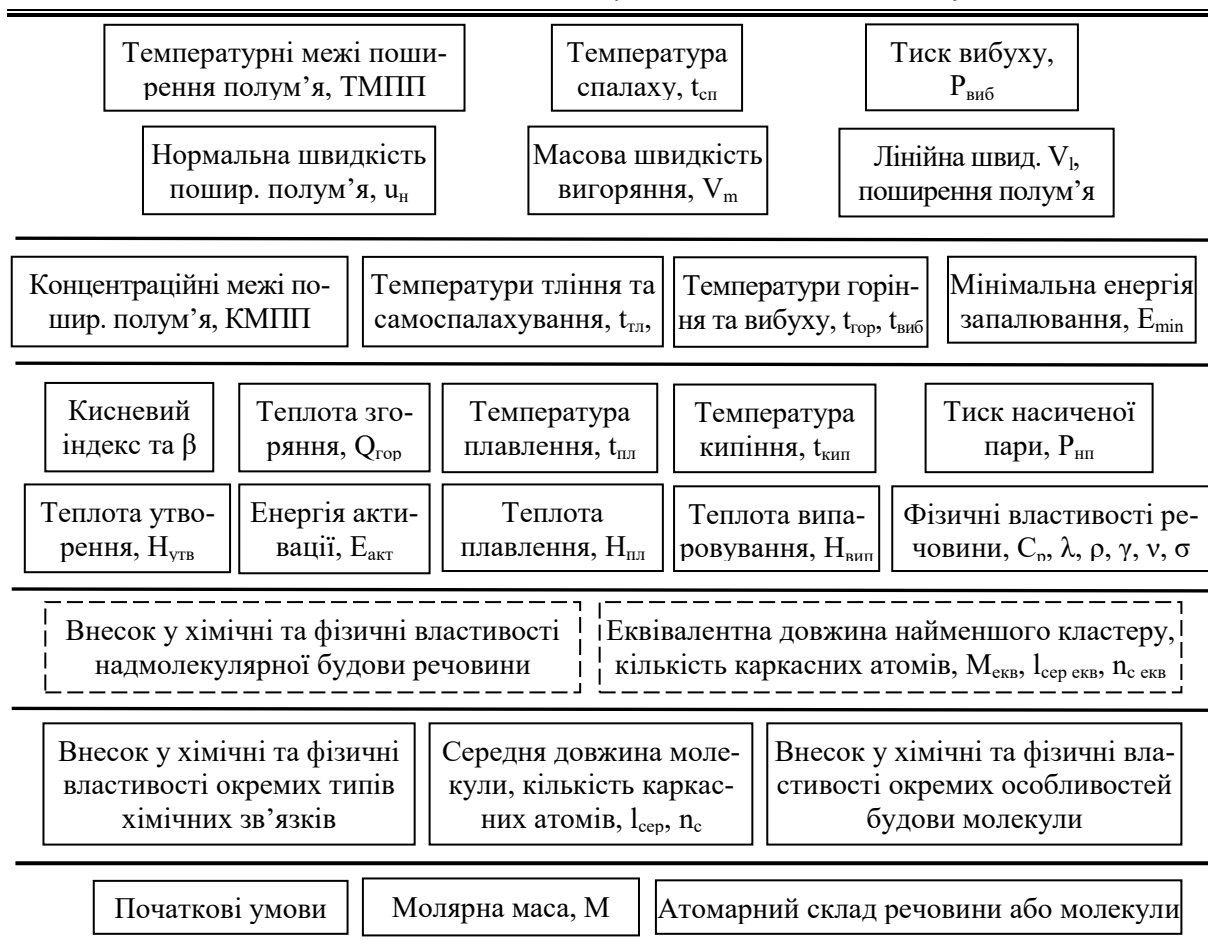


Рис. 2. Рівні властивостей речовини від фундаментальних до пожежонебезпечних

П'ятий рівень відповідає параметрам переходу стаціонарної хімічної реакції у таку, що самоприскорюється з виходом на процес горіння, а також рівновага процесу горіння. Тобто на цьому рівні виникають вже параметри пожежної небезпеки, але ті з них, які проявляють себе як проміжні з фундаментальними властивостями речовини. Для твердих вуглецевих матеріалів самоприскорення реакції конденсованого стану починається за температури тління, для газових повітряних сумішей – за температури самоспалахування. При цьому будь-яку горючу систему можна запалити, якщо енергія високотемпературного джерела є більшою за мінімальну енергію запалювання даної речовини. Також на цьому рівні враховано те, що для газових повітряних сумішей горіння може виникнути лише у певному діапазоні концентрацій – від нижньої до верхньої концентраційної межі поширення полум'я.

Шостий рівень складають параметри, які утворюються внаслідок наявності певного ланцюга групування властивостей речовини попередніх рівнів. Так, температурні межі поширення полум'я (ТМПП) та температура спалаху формуються у вигляді певних значень внаслідок наступного ланцюга факторів: атомарний склад – молярна маса молекули – наявність певних хімічних зв'язків – наявність певної структури молекули – наявність надмолекулярної будови у вигляді певної структури кластерів – співвідношення кластерів та молекул у рідині за даної температури – теплота утворення молекул – теплота випаровування – початкові умови – тиск насиченої пари – концентрація пари – властивості джерела запалювання – концентраційні межі поширення полум'я – ТМПП (температура спалаху). У цьому ланцюгу попередній параметр впливає на можливість визначення наступ-

ного. Початкові умови виявилися розташованими у цьому ланцюзі десь посередині, хоча за схемою вони відповідають першому рівню факторів. Оскільки, якщо температура речовини є більшою за критичну, то може руйнуватися або надмолекулярна будова, або сама молекула; тоді розташування ланки «початкові умови» у логічному ланцюзі буде раніше. А властивості джерела запалювання можна вважати фактором, який локально змінює початкові умови у горючій системі.

6. Результати виявлення особливостей зміни параметрів речовини у гомологічних рядах вуглеводнів

Розглянемо характер зміни параметрів *n*-алканів та *n*-спиртів з довжиною карбонового ланцюга молекули до $n_C=20$ шляхом їх співвіднесення у відносних координатах (рис. 3 та 4). Розглянуто наступні масштабовані параметри [3, 4]: температура плавлення $t_{пл}$, кипіння $t_{кип}$, спалаху $t_{сп}$, самоспалахування $t_{сс}$, густина ρ , розчинність у воді γ , в'язкість ν , поверхневий натяг σ , теплота випаровування (пароутворення) $H_{вип}$. Масштаб значень кожного параметру забезпечено у межах від 0 до 10, причому для параметрів які змінюються на багато розрядів вживано не просту пропорційність, а більш складні функції для перерахунку, які зазначено у розділі «Матеріали та методи дослідження».

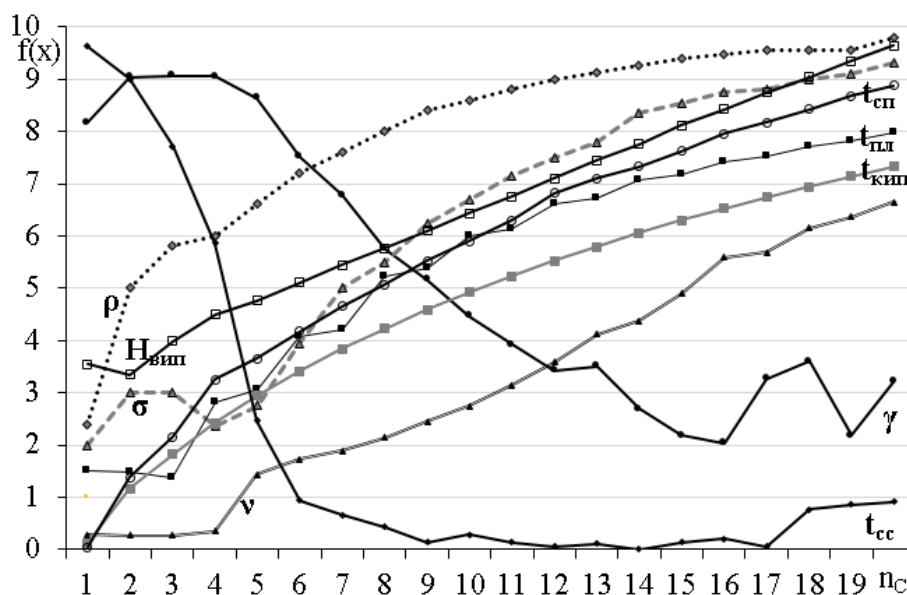


Рис. 3. Співвідношення зміни властивостей *n*-алканів у відносних координатах

З обраних для проведення аналізу параметрів лише $t_{пл}$ пов'язана з властивостями речовини у твердому стані, у якому можна очікувати явний внесок міжмолекулярної взаємодії у процес формування властивостей речовини. Не зважаючи на це, всі параметри здебільшого на частині досліджуваного діапазону мають коливальності зміни відповідних залежностей у гомологічному ряду, але цей ефект для тих самих членів гомологічного ряду спостерігається не синхронно для всіх параметрів. Ти не менш, можна знайти деякі відповідності для певних ефектів, що спостерігаються зі збільшенням довжини карбонового ланцюга.

У довідковій літературі теж іноді зустрічаються «описки». Тому до «коливальностей» залежностей необхідно ставитись з обережністю та повторно перевіряти певні дані за іншими джерелами, або за поведінкою інших параметрів. Наприклад, нелогічною виглядає аномалія бутанолу для залежності для поверхневого натягу,

яка має лінійний характер; але синхронна аномалія помітна й для в'язкості. На залежностях $N_{\text{вип}}$ та ρ *n*-алканів помітні синхронні аномалії для етану та пропану, що можна пояснити відсутністю багатьох конформних структур зі складними формами, що визначає більшу щільність упаковки молекул (метан має меншу щільність упаковки через відсутність зв'язку C–C). Тоді виходить, що існують певні аномалії у молекулярній та надмолекулярній будові речовини, які можуть проявлятися як синхронно, так й не синхронно у значеннях певних параметрів.

Явище зміни властивостей вуглеводнів, кратне 5 каркасами атомам у їх безперервному ланцюзі пояснюють «пентановою інтерференцією», що проявляється у стабілізації карбонового ланцюга ланками по 5 каркасами атомів (*n*-бутанол має 4 каркасами атоми карбону та 1 оксиген). Молекули більшої довжини будуть отримувати додаткові конформні конфігурації внаслідок перегину. Тоді, крім впливу наявності надмолекулярних структур, на ефективну довжину молекули або кластеру буде впливати усереднена довжина конформних конфігурацій даної молекули.

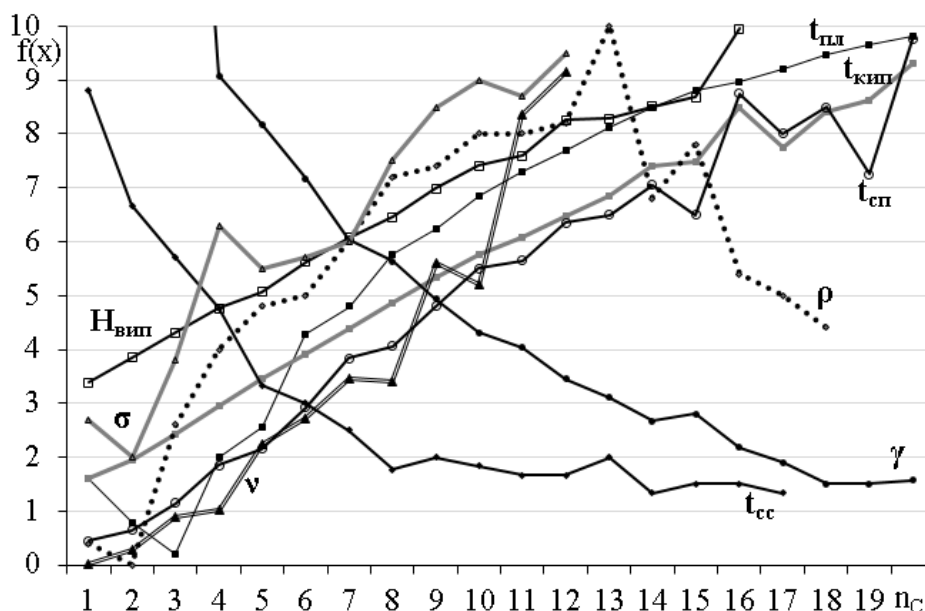


Рис. 4. Співвідношення зміни властивостей *n*-спиртів у відносних координатах

Розглянемо деякі кореляції між певними параметрами. Так, кореляція між рядами значень $t_{\text{кип}}$ та $t_{\text{сп}}$ *n*-алканів становить $R=0,999$. Якщо для цих рядів найменше значення прийняти за 0, а найбільше за 1, то середнє відхилення буде становити 1,6 % з максимальним відхиленням у 13 %. Тобто, використання $t_{\text{кип}}$ для прогнозування $t_{\text{сп}}$ або температурних меж поширення полум'я (ТМПП) має під собою підстави, але, водночас, й об'єктивну похибку внаслідок не повної відповідності профілю зміни $t_{\text{кип}}$ у гомологічному ряду *n*-алканів до профілю $t_{\text{сп}}$. Ця невідповідність простежується на рис. 3: залежність для $t_{\text{сп}}$ має незначні коливальності, подібні до тих, що спостерігаються для $t_{\text{пл}}$. Аналогічний спосіб опису $t_{\text{сп}}$ через $t_{\text{пл}}$ має $R=0,98$ з середнім відхиленням 13 %. Для *n*-спиртів за означеною методикою оцінки кореляція між рядами значень $t_{\text{кип}}$ та $t_{\text{сп}}$ *n*-алканів становить $R=0,99$ з середнім відхиленням – 7,3 %, максимальним – 24,4 %; аналогічний опис $t_{\text{сп}}$ через $t_{\text{пл}}$ має $R=0,97$ з середнім відхиленням 28 %. Тобто, за температурних умов « $t_{\text{сп}}$ » залишається певна частка кластерів, які групуються або за принципом «парних», або «непарних» молекул.

З обраних для аналізу властивостей речовини характером найбільш наближеним до лінійного відзначаються лише $H_{\text{вип}}$ для n -алканів та n -спиртів, а також для $t_{\text{кип}}$ n -спиртів до $n_C=14$. Для n -спиртів формула $H_{\text{вип}}=37,3+4,75(n_C-1)$ кДж/моль забезпечує $R=0,999$ та середнє відхилення 0,8 %; для n -алканів $H_{\text{вип}}=3,5+5,1(n_C-1)$ кДж/моль – $R=0,999$ з середнім відхиленням 2 %. Для n -спиртів формула $t_{\text{кип}}=66+17,7(n_C-1)$ °C забезпечує $R=0,999$ з середнім відхиленням 1 % для $n_C=1-14$, більшість наступних розрахованих $t_{\text{кип}}$ вуглеводнів надають завищене значення. Обмеження останньої формули по довжині молекули викликано тим, що пряме врахування кількості атомів карбону не враховує можливих ефектів глобулізації довгих молекул, а також наявності кластерів та способів їх утворення.

Плавні залежності з експоненційним характером можна моделювати на базі «арифметичних» властивостей молекули: довжини каркасного ланцюга, молярної маси, стехіометричного коефіцієнту реакції горіння; але з них перейти на конформну або кластерну будову простіше через параметр «довжини». Частка зростання кількості каркасних атомів зменшується для більш довгих молекул: $r_{nc}=(n_{Cn}-n_{C(n-1)})/n_{C(n-1)}$. Для n -алканів плавністю характеризується $t_{\text{кип}}$ та незначні коливання має $t_{\text{сп}}$. На підставі r_{nc} можна запропонувати наступні залежності для їх опису у °C для діапазону $n_C=1-20$ (для метану взято $r_{nc}=7$): $t_{\text{кип}}=100/r_{nc}^{0,57}-185$ ($R=0,999$ з середнім відхиленням 5,7 °C), $t_{\text{сп}}=100/r_{nc}^{0,472}-236$ ($R=0,999$ з середнім відхиленням 3,2 °C). Але більшість інших параметрів речовини мають залежності зміни у гомологічних рядах з коливальностями, ступінчастістю або окремими аномаліями. Для врахування цих явищ необхідно розуміння їх природи та можливих моделей для опису, причому узагальнений підхід для цього не працює, а необхідне внесення індивідуальних коригувань.

Якщо брати до уваги можливість тієї самої довжини наступного гомологу за умови врахування конформних змін або за визначення довжини кластерів з врахуванням ефекту «парності-непарності», то використання часток збільшення стає складнішим, оскільки тоді можуть бути випадки з $r_{nc}=0$ або від'ємними. Також за цим принципом неможливо описати «негативні ефекти» у гомологічних рядах, коли параметр має нетипову зміну на певній ділянці залежності. Так себе поводить $t_{\text{пл}}$ у багатьох гомологічних рядах вуглеводнів для перших гомологів [20]. Проведено спробу апроксимувати $t_{\text{пл}}$ n -алканів через частки збільшення довжини їх молекули та димеру (димери непарних молекул за кількістю каркасних атомів виявляються на «1» коротшими, ніж кількість каркасних атомів двох молекул): $t_{\text{пл}}=(-390+162/r_{nc}^{0,33}) \cdot (1-r_{nc \text{ екв}})^{0,4}$, де $r_{nc \text{ екв}}$ – частка зміни довжини кластера між сусідніми гомологами; формула не працює для метану та етану, починаючи з пропану отримано $R=0,99$ з середнім відхиленням 10 °C. Тобто, кореляції за одним параметром мають місце лише в окремих випадках. Для адекватного прогнозування $t_{\text{пл}}$ необхідно врахувати більш ніж димерну будову у твердому стані метану й етану та відповідну масу кластеру. А для прогнозування $t_{\text{сп}}$ необхідно додатково враховувати великі стехіометричні коефіцієнти реакції горіння перших гомологів вуглеводнів, що потребує більших температур для утворення відповідних концентрацій.

Температуру кипіння можна вважати температурою руйнування надмолекулярної будови до мономолекулярного стану або до найменшого стабільного кластера (мурашина кислота випаровує у вигляді димерів [7]). Це робить $t_{\text{кип}}$ аналогічною до температури піролізу. Якщо проаналізувати мурашину кислоту за формулою (1), то відповідно до $t_{\text{пл}}=8,3$ °C на момент плавлення для неї можна запропонувати існування суміші гекса- та гептамерів. Виходить, що за збільшення тем-

ператури їх вміст зменшується, утворюються кластери з меншим координаційним числом, а за $t_{\text{кип}}$ димери мурашиної кислоти або виникають за поділу та перегрупування кластерів, або ця температура є достатньою для подолання димерами, які існують, сил міжмолекулярної взаємодій. Саме на цей процес витрачається тепло та випаровування.

Раніше нами була запропонована універсальна формула для прогнозування $H_{\text{вип}}$ для різних гомологічних класів полярних та неполярних рідин: $H_{\text{вип}}=8,912 \cdot 10^{-4} T_{\text{кип}}+5n(T_{\text{кип}}-273)/M^{0,05}$ (n для рідин з однією полярною групою становить «1», з більшою кількістю – « $N-1$ »); але область її застосування виявилася обмеженою внаслідок того, що для аналізу було обрано добірку вуглеводнів різних гомологічних класів з $n_C=1-8$. У поточній роботі нами проведено корекцію цієї формули для досліджуваного діапазону n_C у вигляді:

$$H_{\text{вип}}=5 \cdot 10^{-4} T_{\text{кип}}^{1,9}+0,025k \cdot T_{\text{кип}} M^{-0,05}, \text{ кДж/моль}, \quad (2)$$

де $T_{\text{кип}}$ – температура кипіння, К; M – молярна маса, г/моль; k – коефіцієнт гомологічного ряду: «1» – для n -спиртів, «0,5» – для спиртів ізомерної будови, «0» – для алканів, фенолів.

Для багатьох залежностей на рис. 3 і 4 відмічено наявність осциляційності або пульсацій. Для пояснення та врахування таких аномалій нами був передбачений кластерний принцип надмолекулярної будови вуглеводнів (переважно у вигляді димерів) для прогнозування температур плавлення у гомологічному ряду, що передбачає чергування будови молекул з парною або непарною кількістю атомів карбону або ступінчасті зміни у будові кластерів більшої довжини. З врахуванням цього положення був розроблений показник «легкість плавлення» n_M та на його основі формула (1) для прогнозування $t_{\text{пл}}$ масиву з 90 сполук різних гомологічних класів вуглеводнів [10]: алканів нормальної та ізомерної будови, алкенів, алкінів та циклоалканів з кількістю атомів карбону до 15. Однак подальший аналіз виявив, що область її використання обмежена саме цим інтервалом довжин молекул та відповідним діапазоном значень показника n_M . Аналіз показав, що формула (1) для більш довгих алканів, ніж 15 атомів карбону у безперервному ланцюзі, надає кореляцію лише за умови врахування початку конформних перетворень з глобулізацією та відповідним скороченням ланцюга. Глобулу за даною методикою приймаємо як ланку ланцюга з довжиною «1». Для підвищення кореляції формулу (1) було модифіковано у вигляді:

$$t_{\text{пл}}=102,46 \ln(n_M) - 455,22, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (3)$$

що забезпечує $R^2=0,9997$ для добірки 40 сполук n -алканів та n -спиртів у межах $n_C=1-20$ та $n_M=13-165$, рис. 5.

Розглянуто також питання – яку довжину кластеру повинен мати гектан, $C_{100}H_{202}$, відповідно до його $t_{\text{пл}}=115,2$ $^\circ\text{C}$, щоб відповідати формулі (3); виявилось – 56, тобто 144 атоми карбону кластеру повинні бути у глобулах по його краях (по 72 атоми). Число 56 приблизно відповідає кількості «кульок» (50 шт.) за умови моделювання димеру гектану у межах статистичної асоційованої теорії рідин, коли одна «кулька» моделі представляє 4 атоми карбону [15].

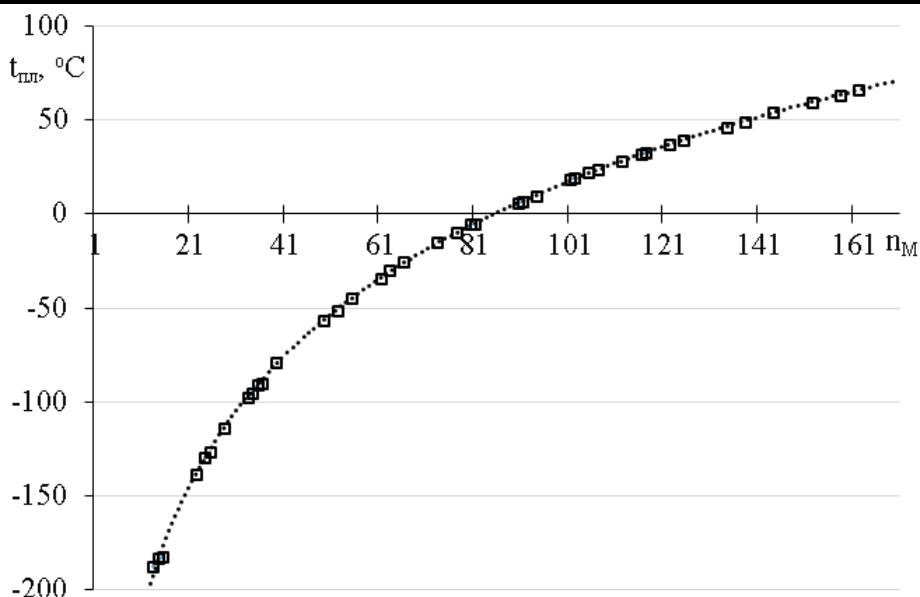


Рис. 5. Модулююча залежність $t_{mp}(n_M)$ для n -алканів та n -спиртів: \square – довідкові дані [3, 4], \dots – розрахунок (3)

Розглянемо можливість врахування кластерної будови речовини для моделювання утворення інших параметрів. Вважаємо, що за температур більших за $t_{пл}$ виникає розчин кластерів з різним координаційним числом аж до мономолекулярного стану. Тоді відповідне прогнозування передбачає застосування статистичних методик. Але все ж таки спробуємо описати за принципом довжини кластерів формування залежності для розчинності у воді.

Відомо, що навіть декілька молекул розчинника іноді можуть структурувати увесь розчин. Тобто, молекули води кластеризуються у свою надмолекулярну структуру паралельно молекулі розчиненої речовини, а тому повторюють її будову. Тоді кількість молекул води n_{H_2O} , асоційованих безпосередньо однією молекулою (або кластером) розчиненої речовини, можна оцінити за кількістю атомів карбону та гідрогену вуглеводню (табл. 1).

Будову найменшого кластеру для розчиненого вуглеводню оцінили за раніше розробленою методикою визначення будови та коефіцієнта кластеризації $K_{ТВ}$ вуглеводнів у твердому стані [10]. За формулою (3) за відомою $t_{пл}$ визначається показник легкості плавлення n_M , за яким з використанням молярної маси кластеру M та очікуваного коефіцієнту кластеризації вуглеводню у розчині $K_{розч}$ (табл. 1) оптимізується через серію паралельних розрахунків очікувана еквівалентна довжина кластеру $n_{Срозр}$.

Тоді існує така закладена у модель еквівалентна довжина кластеру $n_{Смод}$, яка дає найменшу похибку ітерації відносно $n_{Срозр}$, її приймають за характерний параметр речовин. Середня похибка ітерації для n -алканів склала 2,7 %, для n -спиртів для моделі з табл.1–5,5 %, для тримерної моделі ($n_{Смод}=3(n_C-n_{Сбок})$)–5 %, для тетрамерної ($n_{Смод}=4(n_C-n_{Сбок})$)–6,5 %. Але для n -спиртів з $n_C > 15$ кращу збіжність розрахунку забезпечує тетрамерна модель.

Для прогнозування розчинності вуглеводнів (n -алканів та n -спиртів) у воді на підставі розроблених проміжних параметрів (кількість молекул води, які асоціює молекула або кластер вуглеводню N_{H_2O} , еквівалентна довжина лінійного кластеру за участю молекул води n_{C+H_2O}) та молярної маси M мономеру запропоновано апроксимаційну формулу:

$$\gamma = \frac{6,5 \cdot 10^7}{N_{H_2O} \cdot n_{C+H_2O}^{3,4} \cdot M^{0,9}}, \text{ мг/л.} \quad (4)$$

Табл. 1. Параметри молекул, кластерів та розчинності у воді (мг/л) вуглеводнів

Вуглеводень	M, г/моль	n _M	n _{Срозр}	n _{Смод}	K _{ТВ}	n _{С+H₂O}	N _{H₂O}	γ _{експ} [4]	γ _{розр}	K _{розч}
н-алкани										
Метан	16	14,3	5,9	6	6	12	31	22,0	37,0	6
Етан	30	14,2	5,9	6	3	9	28	60,0	61,9	3
Пропан	44	13,6	5,7	6	2	8	27	62,4	67,9	2
Бутан	58	22,0	8,7	8	2	8	35	61,0	40,9	2*
Пентан	72	24	9,1	9	2	8	43	38,0	27,4	2*
Гексан	86	33,5	12,3	12	2	10	51	9,5	9,2	2*
Гептан	100	35,1	12,5	13	2	12	59	3,4	3,7	2*
Октан	114	48,8	16,9	16	2	18	67	0,66	0,74	2*
Нонан	128	51,7	17,5	17	2	24	111	0,22	0,15	3*
Декан	142	63,6	21,1	20	2	30	164	0,052	0,044	3*
Ундекан	156	66,2	21,6	21	2	40	171	0,014	0,014	4*
Додекан	170	77,4	24,8	24	2	52	197	0,0037	0,0047	4
Тридекан	184	80,6	25,5	25	2	52	213	0,0047	0,0041	4*
Тетрадекан	198	90,0	28,1	28	2	90	343	0,00033	0,00037	6
Пентадекан	212	93,6	28,8	29	2	144	550	0,00004	0,00004	9
Гексадекан	226	101,5	30,8	31	2	153	586	0,00002	0,00003	9
Гептадекан	240	105,3	31,6	32	2	54	209	0,0023	0,0029	3
Октадекан	254	112,0	33,2	33	2	47	183	0,006	0,005	2,5
Нонадекан	268	116,3	34,2	34	2	140	540	0,00004	0,00004	7
Ейкозан	282	121,8	35,4	35	2	60	244	0,0019	0,0015	3*
н-спирти										
Метанол	32	32,7	11,7	12,0	6,0	3	4	∞	17139,8	1
Етанол	46	27,9	10,4	10,5	3,5	4	5	∞	3719,3	1
Пропанол	60	24,8	9,3	10,0	2,5	5	6	∞	1142,7	1
Бутанол	74	35,3	12,9	12,5	2,5	8	18	63,2	63,8	2
Пентанол	88	39,3	13,8	15,0	2,5	10	22	22,0	20,9	2
Гексанол	102	55,0	18,7	17,5	2,5	12	26	5,9	8,3	2
Гептанол	116	60,9	20,2	20,0	2,5	18	60	1,07	0,81	2
Октанол	130	73,7	23,8	22,5	2,5	20	68	0,54	0,45	2
Нонанол	144	81,0	25,7	25,0	2,5	27	94	0,14	0,10	2,5
Деканол	158	90,9	28,3	27,5	2,5	36	128	0,037	0,027	3
Ундеканол	172	102,3	31,4	30,0	2,5	39	138	0,019	0,018	3
Додеканол	186	107,4	32,4	32,5	2,5	56	196	0,004	0,0034	4
Тридеканол	200	116,8	34,8	35,0	2,5	68	242	0,0014	0,0013	4,5
Тетрадеканол	214	125,0	36,7	37,5	2,5	96	342	0,0003	0,00028	6
Пентадеканол	228	133,3	38,7	40,0	2,5	84	305	0,0005	0,00046	5
Гексадеканол	242	137,6	39,5	42,5	2,5	144	520	0,00004	0,000041	8
Гептадеканол	256	144,0	40,9	45,0	2,5	209	759	0,00001	0,0000075	11
Октадеканол	270	152,0	42,7	47,5	2,5	340	1241	0,000001	0,0000008	17
Нонадеканол	284	157,7	43,8	50,0	2,5	336	1232	0,000001	0,0000008	16
Ейкозанол	298	162,1	44,6	52,5	2,5	308	1134	0,0000015	0,0000012	14

* – укорочені кластери: кластеризація не за місцем крайнього карбону.

Отримано кореляцію розрахованої розчинності у воді з довідковими даними [4] для *n*-алканів $R=0,986$ з середнім відхиленням 20 %, для *n*-спиртів $R=0,999$ з середнім відхиленням 15 %.

Незважаючи на значні відхилення вважаємо отриманий результат добрим, оскільки розчинність у воді для розглянутих гомологічних рядів змінюється на 7 порядків (навіть не враховуючи необмежену розчинність перших трьох *n*-спиртів). Для досягнення такого результату довелося змінити очікувану систему кластерів (відносно моделі для твердої речовини [20]). Для *n*-алканів до октану коефіцієнт кластеризації не змінився ($K=2$), а надалі його довелося збільшувати аж до $K=9$ для гексадекану. При цьому пропорційно збільшується еквівалентна довжина лінійного кластеру за участю молекул води n_{C+H_2O} ; у формулі (4) застосовано ступінь «3,40», що умовно описує об'єм, який займає кластер разом з асоційованими молекулами води. Для *n*-спиртів знадобилася ще більша корекція: зменшення кластеру до мономерів $K=1$ для легких спиртів та збільшення до $K=17$ для октадеканолу.

7. Обговорення результатів зміни властивостей у гомологічних рядах вуглеводнів

За результатами проведеного дослідження на підставі синхронності кривих виявлено параметри фізико-хімічних залежностей, які можна використовувати для взаємного прогнозування. На підставі осциляційності та ступінчастості деяких кривих зроблено припущення щодо кластерної будови речовини з різним принципом кластеризації різних представників гомологічного ряду вуглеводнів. У такому разі відповідні параметри речовини стають індикатором надмолекулярної будови, що дозволяє проводити її моделювання. Спираючись на таку методику отримано сім математичних виразів, які працюють з доброю кореляцією, для тестування працездатності різних принципів опису: за довжиною молекули (кількістю атомів карбону), за довжиною кластера, за часткою зростання довжини молекули (кластеру), з використанням взаємних кореляцій між параметрами. Основною відмінністю розробленого підходу є пошук шляхів для врахування надмолекулярної будови речовини. Для цього використовується показник легкості плавлення речовини, який враховує довжину та молярну масу модельованого кластеру. Довжина кластеру не завжди пропорційна довжині мономеру, а коефіцієнт кластеризації може різнитися для різних гомологів. Саме такий підхід стає більш чутливим до властивостей речовини, ніж базування розрахунків на параметрах мономерного стану.

У дослідженні проаналізовано динаміку змін фізичних та фізико-хімічних властивостей у гомологічних рядах вуглеводнів на прикладі *n*-алканів та *n*-спиртів: температур плавлення $t_{пл}$, кипіння $t_{кип}$, спалаху $t_{сп}$, самоспалахування $t_{сс}$, густина ρ , розчинність у воді γ , в'язкість ν , поверхневий натяг σ , теплота випаровування $H_{вип}$. Виявленню та аналізу підлягали вид залежностей – наявність лінійного або експоненційного характеру, а також їх аномалії – осциляційні, ступінчасті, одиночні відхилення від загальної залежності. Ці особливості потребують пояснення та способів врахування. На даний момент практичні розрахунки не враховують цих явищ.

Лінійний характер залежності у гомологічному ряду є пропорційним «арифметичним», накопичувальним властивостям речовини (прийmemo їх за клас 1): кількості атомів карбону або каркасній довжині молекули, а також молярній масі

або стехіометричному коефіцієнту реакції горіння, але останні не завжди працюють для молекул ізомерної будови. Такі властивості речовин поводять себе так, нібито додаткова ланка наступного гомологу займає окреме індивідуальне місце у просторовій моделі формування відповідного показника. Залежності, наближені до лінійних також іноді виникають за умови накладання протилежних експоненційних ефектів (клас 2), які пропорційні зменшенню частки внеску «арифметичного» показника для наступного гомолога. З певними спрощеннями до цих класів можна залучити наступні залежності (рис. 3 та 4): клас 1) $t_{\text{кип}}$ та $H_{\text{вип}}$ спиртів; клас 2) $t_{\text{сп}}$ спиртів, v та $H_{\text{вип}}$ алканів.

Залежності з експоненційним характером також можна поділити на 2 класи (рис. 3 та 4): клас 3) переважно експоненційні – $t_{\text{св}}$ та γ спиртів, $t_{\text{кип}}$ та $t_{\text{сп}}$ алканів; клас 4) експоненційний характер з накладанням інших залежностей – $t_{\text{пл}}$, σ , ρ алканів та спиртів, $t_{\text{св}}$ та γ алканів, v спиртів. Скоріше за все ці залежності в першу чергу накладаються з лінійними, а у другу – з додатковими. Тобто властивості речовин з експоненційним характером зміни значень поводять себе так, наче додаткова ланка наступного гомологу не займає місця, але відповідний елемент стає важчим на певну частку.

Лінійні залежності (класи 1 та 2) з метою прогнозування можна описувати рівняннями виду $y=ax+b$. Так, для n -спиртів формула прогнозування теплоти випаровування за довжиною карбонового ланцюга (у якості «арифметичного» показника властивостей речовини) за формулою $H_{\text{вип}}=37,3+4,75(n-1)$ кДж/моль забезпечує $R=0,999$ з середнім відхиленням 0,8 %. Замість n можна було використати інші «арифметичні» показники – молярну масу M або стехіометричний коефіцієнт реакції горіння β , які у одному гомологічному ряду мають однаковий шаг зміни, тоді у рівнянні $y=ax+b$ зміниться складова « ax ».

Практичні розрахунки часто ґрунтуються не на «арифметичних», а на експериментальних властивостях, які легко встановити, наприклад, $t_{\text{кип}}$ [1, 9], та теж дозволяють використовувати лінійні залежності. Але, як показують дані рис. 3 та рис. 4, жоден з параметрів не поводить себе абсолютно ідентично до інших, що робить неможливим такий підхід для точного прогнозування. Тим не менш, такі кореляції представляють інтерес як теоретичний, так й практичний.

Універсальні залежності, які дозволяють розраховувати властивості різних гомологічних класів мають більш складний характер та повинні враховувати принципову різницю між цими вуглеводнями. Так, для широкої номенклатури вуглеводнів розроблено формулу (2) для прогнозування $H_{\text{вип}}$ на підставі значень $t_{\text{кип}}$, M та коефіцієнту гомологічного ряду. Для добірки з 21 сполуки різних гомологічних рядів (алканів, спиртів, дієнів, фенолів, кетонів, гліколей, альдегідів, ароматичних та нітро- сполук нормальної та ізомерної будови) отримано $R=0,996$ з середнім відхиленням 1,3 кДж/моль.

Для деяких параметрів даний аналіз виявив наявність явища «парності-непарності» як чергування властивостей молекул з парною та непарною кількістю каркасних атомів. Найбільш чітко у всьому дослідженому діапазоні $n_C=1-20$ це простежується для $t_{\text{пл}}$ n -алканів та $t_{\text{сп}}$ n -спиртів. Для останніх ця залежність два рази змінює чергування осциляційності (тобто існує ще й ступінчастість): після 5 атомів карбону у молекулі (6 каркасних атомів, враховуючи кисень) та перед 10 атомами (10 каркасних атомів, враховуючи кисень), що може бути проявами «пентанового ефекту» або зміною точки кластеризації за довжиною карбонового ланцюга.

Для n -алканів суттєва коливальність на всьому дослідженому діапазоні дов-

жин молекул спостерігається лише для $t_{пл}$. Для інших параметрів певні відхилення від загальної тенденції залежності спостерігаються лише на частині обраного діапазону гомологічного ряду, а деякі мають цілком плавний характер, наприклад, $t_{кип}$ *n*-алканів. Також помітні відхилення не за принципом коливальності в області перших членів гомологічного ряду (до пропану або бутану) для ν , $H_{вип}$, ρ , σ , γ , $t_{кип}$, що можна також пов'язати з відсутністю «пентанового» ефекту, який буде певною мірою проявлятися у властивостях більш довгих вуглеводнів. Поясненням може також бути те, що починаючи з бутану різко збільшується кількість конформних конфігурацій молекули, тоді деякі з них виявляються у системі міжмолекулярної взаємодії більш короткими, відповідно, більш короткою стає усереднена довжина цих конформних конфігурацій. Також, різка зміна характеру залежності спостерігається для t_{cc} після $n_C=5$. Для γ , t_{cc} та незначно для в'язкості виникає ще одна область відхилень, які не передбачає тенденція цих залежностей, після $n_C=15$, що може бути пов'язано з виникненням глобулізації довгих молекул. В'язкість працює як опір текучості – розтягненню молекул, осциляційність на цьому відрізьку говорить про те, що «парні» та «непарні» молекули глобулізуються по-різному. Звертає на себе увагу подібність графіків для t_{cc} та γ , що може свідчити про близькість надмолекулярної будови розчинів однакових молекул у воді та у повітрі – у вигляді водо- або пероксидвмісних кластерів. Такий самий ефект спостерігається й для *n*-спиртів. Між *n*-алканами та *n*-спиртами є ще одна аналогія: для t_{cc} починаючи з $n_C=12$ значення виявляються меншими за $t_{кип}$; тому випаровування в умовах досліджень відбувається за зменшеної температури відносно $t_{кип}$, тоді пара, що утворюється, може містити більшу частку кластерів.

Для *n*-спиртів з $n_C < 5$ відсутні ефекти відхилень від тенденцій зміни графічних залежностей (крім $t_{пл}$ метанолу та етанолу, а також ρ та σ метанолу), що демонструє принципову різницю у будові речовини *n*-спиртів та *n*-алканів у рідкому стані. А графік $t_{пл}$ *n*-спиртів демонструє дивну подібність до графіку для *n*-алканів з $R=0,996$, причому аналіз за довжиною молекули не враховує групу ОН, наче за кластеризації у твердий стан вона є боковою; також відзначимо, що для метанолу та етанолу негативний ефект більш інтенсивний, ніж для метану та етану, що скоріше за все визначається їх більшою молярною масою. Значною коливальністю у всьому діапазоні досліджених значень n_C відзначаються ρ , ν , σ *n*-спиртів; незначну – має γ та t_{cc} . Обмежена розчинність у воді *n*-спиртів починається з *n*-бутанолу, причому якщо пропілгидроксильну групу прийняти як одну ланку карбонового ланцюга молекули, то відповідна залежність отримає близький характер до t_{cc} . Починаючи з $n_C=14-16$ помітні суттєві аномалії у залежностях для $H_{вип}$, ρ , γ , t_{cc} , $t_{сп}$, $t_{кип}$. Для перших трьох параметрів це можна пояснити тим, що $t_{кип}$ відповідних *n*-спиртів є більшою за стандартну. Тобто, відповідні параметри наведено для підвищених температур. З іншого боку можливі явища глобулізації довгих молекул. Примітним також є те, що деякі параметри повторюють профіль іншого параметру на частині обраного діапазону довжин карбонового ланцюга, як, наприклад, $t_{кип}$ та $t_{сп}$ для «довгих» спиртів. Подібними також є залежності для ρ та σ : завищене значення відносно тенденції графіків для метанолу, негативний ефект залежностей після тридеканолу (для поверхневого натягу для побудови цільної залежності не вистачило даних, але, наприклад, для гексадеканолу $\sigma=0,0285$ Н/м більша $\sigma=0,0295$ Н/м ніж для додеканолу). Виникає припущення, що деякі властивості *n*-спиртів визначаються лише довжиною карбонового ланцюга, а деякі – довжиною карбоново-гидроксильного ланцюга, тобто корелюють з більш довгим ланцюгом на «1», ніж карбоновий.

Враховуючи наявність у спиртів гідроксильної групи говорять про їх схильність до асоціації з утворенням надмолекулярної будови за рахунок водневого зв'язку. Так, у гептанолі встановлено наявність димерів, тримерів, тетрамерів [6]. Можливо, різні властивості визначаються наявністю найменшого, найбільшого або усередненого кластеру. Так, для багатьох властивостей, пов'язаних з випаровуванням, формування певного параметру визначається існуванням найменшого кластеру. Так само у розрахунку $t_{\text{сп}}$ неазеотропних сумішей взаєморозчинних рідин за малих (до 5 %) домішок важкокиплячого компонента $t_{\text{сп}}$ не підвищується. Для більшого вмісту висококиплячої рідини застосовують залежність її внеску від частки вмісту [1]. Аналогічно, якщо у рідині на даний момент присутні кластери з різним координаційним числом, то на властивості рідини буде створювати більший вплив наявність найменших (легкокиплячих) кластерів. Таким чином, деякі параметри речовини можливо прогнозувати за даними щодо молекулярного рівня організації речовини, а для інших – надмолекулярного рівня.

Існує температура переходу кристалічної будови речовини $t_{\text{т}}$, яка для алканів збігається або є трохи більшою за $t_{\text{пл}}$ [5], графік залежності для *n*-алканів виявляється менш коливальним. Тобто відбувається уніфікація структур надмолекулярної будови. Оскільки не спостерігається різкої зміни інтенсивності випаровування можна вважати, що у цей момент кластерна будова зберіглася. Для сумішей кластерів за збільшення температури від плавлення до кипіння працює їх усереднена еквівалентна довжина з поступовим збільшенням частки кластерів з меншим координаційним числом або мономерів, що працює на зменшення амплітуди пульсацій значень характерних температур у гомологічному ряду. Так, для залежності $t_{\text{сп}}$ пульсації помітні, але у меншому ступені ніж для $t_{\text{пл}}$ та без аномалій для перших членів гомологічного ряду.

За даними проведеного аналізу найбільш чітко вплив кластерної будови речовини проявляється в осциляційності залежності для $t_{\text{пл}}$ алканів та спиртів. Тому на підставі попередньо проведених досліджень [10, 20] розроблено формулу (3), яка описує зміну $t_{\text{пл}}$ вуглеводнів на базі розробленого показника легкості плавлення n_M , який залежить від еквівалентної довжини та молярної маси кластеру. Формула (3) описує $t_{\text{пл}}$ *n*-алканів та *n*-спиртів у діапазоні довжин карбонового ланцюга $n_C=1-20$ та $n_M=13-165$ з $R^2=0,9997$.

Головною складністю користування формулою (3) для прогнозування $t_{\text{пл}}$ є невідомість структурних особливостей кластеру, які необхідно врахувати для визначення його довжини та показника n_M . Тоді іншим практичним напрямком її використання стає можливість оцінювати структурні особливості кластеру за умови проведення розрахунку у зворотному напрямку.

Також розглянуто модель водорозчинності речовини γ на основі принципів кластерної будови: враховано очікувану довжину водовуглеводневого кластеру, кількість асоційованих молекул води, молярну масу мономера вуглеводню. Розроблено формулу (4), яка працює за допомогою даних табл.1, що дозволяє прогнозувати γ масиву з 40 сполук *n*-алканів та *n*-спиртів з $R=0,99$ та середнім відхиленням 20 %, що є непоганим результатом, оскільки γ змінюється на 7 порядків. Наявність межі розчинності говорить про зв'язування усієї маси води у міцелоподібні структури даною кількістю розчиненої речовини. Подібність графіків зміни γ для *n*-алканів та *n*-спиртів та t_{cc} свідчить про подібність надмолекулярних структур за умови асоціації вуглеводню у кластери з водою або з киснем повітря. Тоді процеси ініціації виникнення горіння у вигляді кластерних надмолекулярних

утворень пероксидного типу можна описати процесами розчинності. У випадку самоспалахування можна розглянути модель пероксидної розчинності газоподібного стану вуглеводню у повітрі.

У даній роботі показано, що деякі відхилення у залежностях зміни певних параметрів у гомологічних рядах вуглеводнів визначаються відмінностями у їх кластерній будові: утворення різними вуглеводнями кластерів з різним координаційним числом, кластерів з різним місцем кластеризації двох молекул за довжиною вуглеводню за принципом «парних-непарних» молекул, глобулізацією довгих молекул вуглеводнів. Тоді визначальним параметром властивостей речовини обрано еквівалентну довжину кластеру з використанням у якості коригуючого параметру молярної маси молекули або кластеру, що використано у формулах (3) та (4).

Але під час моделювання за розробленою методикою є умовний момент, який полягає у тому, що модель будови кластеру базується на першому припущенні, яке працює для певного члена гомологічного ряду вуглеводнів. Тоді усі інші моделі кластерів відштовхуються від цієї схеми. Також залишились остаточно не встановленими причини формування лінійних або експоненційних профілей залежностей, кореляція певних показників n -спиртів з довжиною карбонового або карбоново-гідроксильного ланцюга, що потребує подальших досліджень. Проведені дослідження та встановлені розрахункові залежності валідні у межах $n_C=1-20$ для n -алканів та n -спиртів та може бути досліджено їх поширення на інші гомологічні класи вуглеводнів. Уточненню підлягає методика оцінки будови та довжини кластеру; потребує розширення номенклатурна та кількісна база сполук для підтвердження працездатності універсальної формули (2), яка прогнозує $N_{\text{вип}}$.

У подальшому передбачається провести розширене прогнозування обраних параметрів властивостей речовини за розробленими принципами, у тому числі параметрів пожежної небезпеки, для розширеної номенклатури гомологічних класів вуглеводнів. Моделювання надмолекулярної будови при цьому буде мати індивідуальні особливості, як для кожного гомологічного класу, так і всередині цих класів, що характеризується умовністю внаслідок неможливості перевірки моделі кластерів навіть на рівні сучасних методів досліджень речовини.

8. Висновки

1. Виділено 6 рівнів властивостей речовини, які послідовно формують певні параметри, що визначають пожежну небезпеку речовини: 1) вихідні умови середовища, атомарний склад речовини; 2) спосіб організації атомів у молекулу; 3) спосіб організації молекул у надмолекулярну структуру; 4) властивості, пов'язані з фізичним та хімічним станом, а також з їх зміною; 5) критичні та рівноважні умови процесу горіння; 6) результуючі параметри, які визначають виникнення пожежної небезпеки та поширення горіння. Параметри попередніх рівнів можуть бути використані для визначення параметрів наступних рівнів. Параметри речовини поділено на «арифметичні», які пропорційні атомарному складу та мають чітку дискретність значень (рівень 1), та експериментальні, які не мають можливості простого розрахунку та чіткої дискретності. Тоді «арифметичні» показники (кількість каркасних атомів, стехіометричний коефіцієнт реакції горіння, молярна маса) визначено як зручні для калібрування інших властивостей шляхом врахування їх абсолютного зростання або у частках. Але серед них лише кількість каркасних атомів є гнучким показником, який може відбивати зміни у будові молекули або кластеру.

2. Проведений аналіз зміни властивостей у гомологічних рядах *n*-алканів та *n*-спиртів показав, що жоден з параметрів речовини не поводить себе повністю ідентично до іншого, тому типові розрахунки, наприклад, температури спалаху за значенням температури кипіння, мають системну похибку. Крім того, переважна більшість залежностей для властивостей вуглеводнів має суттєві аномалії у логічній послідовності зміни даного показника у вигляді коливальності, ступінчастості, одиночних пульсацій, «негативних» ефектів (зміна напрямку залежності). Деякі з цих аномалій можна описати у разі врахування глобулізації довгих молекул (як зміна їх еквівалентної довжини) та кластерної будови речовини, яка відрізняється для «парних» та «непарних» молекул внаслідок чергування принципів класифікації. Визначальним параметром властивостей речовини обрано еквівалентну довжину кластеру з використанням у якості коригуючого параметру молярної маси. Класифіковано залежності зміни властивостей на лінійні та експоненційні, та на прикладі деяких залежностей показано можливість їх апроксимації відносно «арифметичних» показників. Апроксимація теплоти випаровування за окремими формулами для *n*-алканів та *n*-спиртів від кількості атомів карбону у молекулі для $n_C=1-20$ дала $R=0,999$. Розроблено універсальну формулу (2) на прикладі представників 10 гомологічних рядів, яка прогнозує теплоту випаровування з $R=0,996$ та середнім відхиленням 1,3 кДж/моль. За часткою зростання довжини молекули у ряду *n*-алканів апроксимовано залежності для температур кипіння та спалаху з $R=0,999$. Розроблено універсальну залежність (3) для прогнозування температур плавлення вуглеводнів різних гомологічних рядів на підставі визначення будови, еквівалентної довжини кластерів та їх молярної маси, яка для *n*-алканів та *n*-спиртів з $n_C=1-20$ забезпечує $R^2=0,9997$. З використанням таких самих «арифметичних» показників кластерної будови розроблено формулу (4), яка прогнозує розчинність у воді *n*-алканів та *n*-спиртів з $R=0,99$ та середнім відхиленням 20 %, що є непоганим результатом, оскільки розчинність змінюється на 7 порядків.

Література

1. Rowley J. R. Flammability Limits, Flash Points, and Their Consanguinity: Critical Analysis, Experimental Exploration, and Prediction: A dissertation for the degree of Doctor of Philosophy / Brigham Young University. Provo, 2010. 252 p. URL: <http://hdl.lib.byu.edu/1877/etd3661>
2. Пожежовибухонебезпечність речовин і матеріалів. Номенклатура показників і методи їхнього визначення: ДСТУ 8829:2019. [Чинний з 01.01.2020]. Київ: ДП «УкрНДНЦ», 2020. 75 с. URL: https://zakon.isu.net.ua/sites/default/files/normdocs/dstu_8828_2019.pdf
3. Search for species data by chemical name. NIST Chemistry WebBook. U. S. Department of Commerce. doi: 10.18434/T4D303
4. Quickly find chemical information from authoritative sources. Pubchem. U. S. National Library of Medicine. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
5. Kahwaji S., White M. Organic phase change materials for thermal energy storage: Influence of Molecular Structure on Properties. *Molecules*. 2021. № 26. P. 6635. doi: 10.3390/molecules26216635
6. Doroshenko I. Yu. Spectroscopic study of cluster structure of *n*-hexanol trapped in an argon matrix. *Low Temperature Physics*. 2017. Vol. 3. № 6. P. 919–926. doi: 10.1063/1.4985983
7. Millet D. B., Baasandorj M., Farmer D. K., Thornton J. A., Baumann K.,

Brophy P., Xu J. Millet D. B. Sources and sinks of atmospheric formic acid. *Atmos. Chem. Phys.* 2015. № 15. P. 6283–6304. doi: 10.5194/acp-15-6283-2015

8. Boot M., Tian M., Hensen E., Mani S. Impact of fuel molecular structure on autoignition behavior: design rules for future high performance gasolines. *Progress in Energy and Combustion Science.* 2017. Vol. 60. P. 1–25. doi: 10.1016/j.pecs.2016.12.001

9. Тарахно О. В., Трегубов Д. Г., Жернокльов К. В., Коврегін В. В. Основні положення процесу горіння. Харків: НУЦЗ України, 2020. 408 с. URL: <http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/11382>

10. Трегубов Д. Г., Шаршанов А. Я., Соколов Д. Л., Трегубова Ф. Д. Прогнозування найменших надмолекулярних структур алканів нормальної та ізомерної будови. *Проблеми надзвичайних ситуацій.* 2022. № 35. С. 63–75. doi: 10.52363/2524-0226-2022-35-5

11. Трегубов Д. Г. Концентраційні характеристики виникнення горіння на підставі пероксидної теорії. *Пожежна безпека.* 2022. № 41. С. 110–118. doi: 10.32447/20786662.41.2022.13

12. Трегубов Д. Г., Трефілова Л. М. Нелінійність зміни параметрів пожежної небезпеки у гомологічному ряду n-алканів. III International Scientific and Theoretical Conference «Technologies and strategies for the implementation of scientific achievements». Stockholm, Kingdom of Sweden: ICSR. 2023. P. 40–43. doi: 10.36074/scientia-28.04.2023

13. Weiss, C. K., Toca-Herrera J. L. *Colloid Chemistry.* Bingen: University of Applied Sciences, 2018. 232 p. doi: 10.3390/gels4030064

14. Wan M., Song J., Yang Y., Gao L., Fanga W. Development of coarse-grained force field for alcohols: an efficient meta-multilinear interpolation parameterization algorithm. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. № 23. P. 1956–1966. doi: 10.1039/d0cp05503d

15. Yaxin A., Karteek K. B., Sanket A. D. Development of new transferable coarse-grained models of hydrocarbons. *J. Phys. Chem.* 2018. Vol. 28. № 122. P. 7143–7153. doi: 10.1021/acs.jpcc.8b03822

16. Dai L., Chakraborty S., Wu G., Ye J, La Y. H., Ramanarayan H. Molecular simulation of linear octacosane via a CG10 coarse grain scheme. *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2022. № 24(9). P. 5351–5359. doi: 10.1039/D1CP05143A

17. Song J., Wan M., Yang Y., Gao L., Fang W. Development of accurate coarse-grained force fields for weakly polar groups by an indirect parameterization strategy. *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2021. № 23(11). P. 6763–6774. doi: 10.1039/D1CP00032B

18. Conway O., An Y., Bejagam K. K., Deshmukh S. A. Development of transferable coarse-grained models of amino acids. *Mol. Syst. Des. Eng.* 2020. № 5. P. 675. doi: 10.1039/C9ME00173E

19. Pervaje A. K., Walker Ch. C., Santiso E. E. Molecular simulation of polymers with a SAFT- γ Mie approach. *Molecular Simulation.* 2019. № 45(14–15). P. 1223–1241. doi: 10.1080/08927022.2019.1645331

20. Tregubov D., Tarakhno O., Deineka V., Trehubova F. Oscillation and Step-wise of Hydrocarbon Melting Temperatures as a Marker of their Cluster Structure. *Solid State Phenomena.* 2022. Vol. 334. P. 124–130. doi: 10.4028/p-3751s3

D. Tregubov, PhD, Associate Professor, Doctoral Student
L. Trefilova, DSc, Senior Researcher, Professor of the Department
E. Slepuzhnikov, PhD, Associate Professor, Head of the Department
D. Sokolov, PhD, Associate Professor, Teacher of the Department
F. Trehubova, Student
National University of Civil Defence of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

CORRELATION OF PROPERTIES IN HYDROCARBONS HOMOLOGOUS SERIES

Correlations between combustible substances properties in the homologous series of n-alkanes and n-alcohols with a length of $n_C=1-20$ were studied in order to determine ways to increase the methods convergence for assessing fire hazard parameters. The cluster length was added to the substance modulating parameters set. It should be noted that substances properties are often predicted using a molecule coarse-grained model, which has discreteness, does not describe short molecules, and requires an individual approach. It is shown that there are substance "arithmetic" parameters that directly depend on the certain atoms number. Among them, "length" better reflects isomeric, conformal, cluster differences, which are associated with parameters anomalies of hydrocarbons. A vaporization heat linear description from n_C separately for n-alkanes and n-alcohols gives $R=0,999$. Exponential approximation of the n-alkanes boiling point t_{bp} and flash point t_{fp} by n_C change fractions has $R=0,999$. It is shown that there is a correlation between t_{fp} and t_{bp} , but with a systematic difference, which indicates that the cluster composition is not completely similar at these temperatures; between t_{fp} and t_{mp} there is a smaller correlation, but its presence indicates clusters partial similarity. A universal formula for predicting hydrocarbons vaporization heats of 10 homologous series has been created, which has $R=0,996$. The description change hydrocarbons pulsations of in t_{mp} was carried out on the cluster schemes alternation basis in homologous series, as well as taking into account their length and molar mass, which gives $R=0,9997$. According to similar principles, a formula for the hydrocarbons solubility in the water has been developed, which has the satisfactory accuracy. The study showed that the cluster length is a determining factor by which substance properties are modulated.

Keywords: hydrocarbons, density, viscosity, surface tension, water solubility, characteristic temperatures, cluster, fire hazard

References

1. Rowley, J. R. (2010). Flammability Limits, Flash Points, and Their Consanguinity: Critical Analysis, Experimental Exploration, and Prediction. A dissertation for the degree of Doctor of Philosophy. Provo: Brigham Young University. Available at: <http://hdl.lib.byu.edu/1877/etd3661>
2. Pozhezhovybukhonebezpechnist' rehovyn i materialiv. Nomenklatura pokaznykiv i metody yikhnoho vyznachennya. (2020). DSTU 8829:2019 from 01.01.2020. Kyiv: DP «UkrNDNTS» Available at: https://zakon.isu.net.ua/sites/default/files/normdocs/dstu_8828_2019.pdf
3. Search for Species Data by Chemical Name. NIST Chemistry WebBook. U.S. Department of Commerce. doi: 10.18434/T4D303
4. Quickly find chemical information from authoritative sources. Pubchem. U.S. National Library of Medicine. Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
5. Kahwaji, S., White, M. (2021). Organic Phase Change Materials for Thermal Energy Storage: Influence of Molecular Structure on Properties. *Molecules*, 26, 6635. doi: 10.3390/molecules26216635
6. Doroshenko, I. Yu. (2017). Spectroscopic study of cluster structure of n-hexanol trapped in an argon matrix. *Low Temperature Physics*, 3(6), 919–926. doi:10.1063/1.4985983
7. Millet, D. B., Baasandorj, M., Farmer, D. K., Thornton, J. A., Baumann, K., Brophy, P., Xu, J. (2015). Sources and sinks of atmospheric formic acid. *Atmos. Chem.*

Phys, 15, 6283–6304. doi: 10.5194/acp-15-6283-2015

8. Boot, M., Tian, M., Hensen, E., Mani, S. (2017). Impact of fuel molecular structure on autoignition behavior: design rules for future high performance gasolines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 60, 1–25. doi: 10.1016/j.pecs.2016.12.001

9. Tarakhno, O. V., Trehubov, D. H., Zhernokl'ov, K. V., Kovrehin, V. V. (2020). Osnovni polozhennya protsesu horinnya. Kharkiv: NUTSZ Ukrayiny. Available at: <http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/11382>

10. Tregubov, D., Sharshanov, A., Sokolov, D., Trehubova, F. (2022). Forecasting the smallest super molecular formations for alkanes of normal and isomeric structure. *Problems of Emergency Situations*, 35, 63–75. doi: 10.52363/2524-0226-2022-35-5

11. Tregubov, D. G. (2022). Combustion concentration characteristics on the peroxide theory basis. *Fire Safety*, 41, 110–118. doi: 10.32447/20786662.41.2022.13

12. Trehubov, D. H., Trefilova, L. M. (2023). Neliniynist' zminy parametriv pozhezhnoyi nebezpeky u homolohichnomu ryadu n-alkaniv. III International Scientific and Theoretical Conference «Technologies and strategies for the implementation of scientific achievements». Stockholm, Kingdom of Sweden. doi: 10.36074/scientia-28.04.2023

13. Weiss, C. K., Toca-Herrera, J. L. (2018). *Colloid Chemistry*. Bingen: University of Applied Sciences. doi: 10.3390/gels4030064

14. Wan, M., Song, J., Yang, Y., Gao, L., Fanga, W. (2021). Development of coarse-grained force field for alcohols: an efficient meta-multilinear interpolation parameterization algorithm. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23, 1956–1966. doi: 10.1039/d0cp05503d

15. Yaxin, A., Karteek, K. B., Sanket, A. D. (2018). Development of New Transferable Coarse-Grained Models of Hydrocarbons. *J. Phys. Chem.*, 122, 28, 7143–7153. doi: 10.1021/acs.jpcc.8b03822

16. Dai, L., Chakraborty, S., Wu, G., Ye, J, La, Y., Ramanarayan, H. (2022). Molecular simulation of linear octacosane via a CG10 coarse grain scheme. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(9), 5351–5359. doi:10.1039/D1CP05143A

17. Song, J., Wan, M., Yang, Y., Gao, L., Fang, W. (2021). Development of accurate coarse-grained force fields for weakly polar groups by an indirect parameterization strategy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(11), 6763–6774. doi: 10.1039/D1CP00032B

18. Conway, O., An, Y., Bejagam, K. K., Deshmukh, S. A. (2020). Development of transferable coarse-grained models of amino acids. *Mol. Syst. Des. Eng.*, 5, 675. doi: 10.1039/C9ME00173E

19. Pervaje, A. K., Walker, Ch. C., Santiso, E. E. (2019). Molecular simulation of polymers with a SAFT- γ Mie approach. *Molecular Simulation*, 45(14–15), 1223–1241. doi: 10.1080/08927022.2019.1645331

20. Tregubov, D., Tarakhno, O., Deineka, V., Trehubova, F. (2022). Oscillation and Stepwise of Hydrocarbon Melting Temperatures as a Marker of their Cluster Structure. *Solid State Phenomena*, 334, 124–130. doi: 10.4028/p-3751s3

Надійшла до редколегії: 18.09.2023

Прийнята до друку: 09.11.2023